

NEW ORGANIC SILICON COMPOUND, ITS PRODUCTION AND SURFACE-TREATING AGENT AND RESIN ADDITIVE PRODUCED BY USING THE COMPOUND

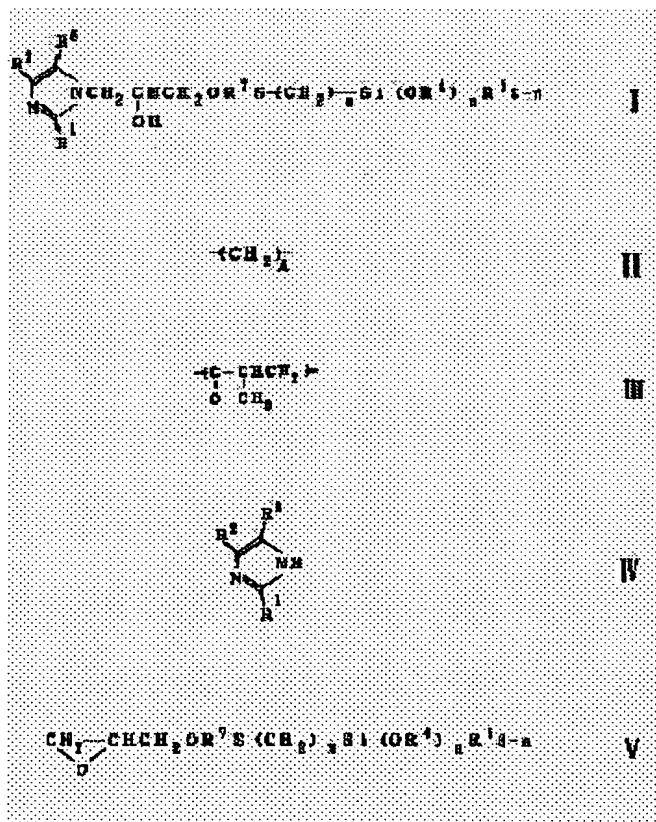
Best Available Copy

Patent number: JP11092482
Publication date: 1999-04-06
Inventor: TSUCHIDA KATSUYUKI; KUMAGAI MASASHI
Applicant: JAPAN ENERGY CORP
Classification:
 - **international:** C07F7/18; C08K5/54; C08K5/544; C08L101/12; C09D5/00; C09D7/12; C09D183/08; C09J5/00; C23C22/00; C09K3/00; C07F7/00; C08K5/00; C08L101/00; C09D5/00; C09D7/12; C09D183/08; C09J5/00; C23C22/00; C09K3/00; (IPC1-7): C07F7/18; C08K5/54; C09J5/00; C09K3/00
 - **european:**
Application number: JP19970256775 19970922
Priority number(s): JP19970256775 19970922

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11092482

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject new compound consisting of a specific organic silicon compound having imidazole group, effective for improving the adhesivity of a resin to inorganic substances such as metal and glass and useful as an agent for the surface treatment of glass fiber, an agent for improving the strength of epoxy resins, etc. **SOLUTION:** This new organic silicon compound is expressed by the formula I [R<1> to R<3> are each H, an alkyl, vinyl, phenyl or benzyl; R<4> and R<5> are each an alkyl or an alkoxyalkyl; R<7> is a group of the formula II ((I) is 2-10) or formula III; (m) is 1-10; (n) is an integer of 1-3; R<2> and R<3> may be bonded with each other to form a benzene ring]. It is effective for improving the adhesivity of resins to inorganic substances such as metal and glass and useful as a surface-treating agent to improve the adhesivity of resins to inorganic substances, a resin additive to improve the mechanical strength of a resin, etc. The compound can be produced by reacting an imidazole compound of the formula IV with an epoxysilane of the formula V at 40-150 deg.C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92482

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.^a
 C 07 F 7/18
 C 08 K 5/54
 C 09 J 5/00
 C 09 K 3/00

識別記号

F I
 C 07 F 7/18
 C 08 K 5/54
 C 09 J 5/00
 C 09 K 3/00

T
R

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平9-256775

(22)出願日 平成9年(1997)9月22日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 土田 克之
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社ジャパンエナジー内

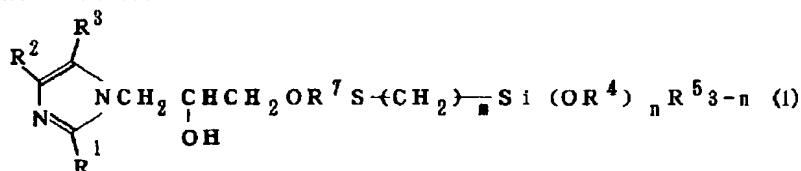
(72)発明者 熊谷 正志
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社ジャパンエナジー内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 新規有機ケイ素化合物およびその製造方法並びにそれを用いる表面処理剤および樹脂添加剤

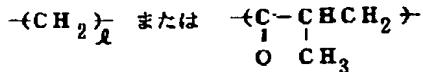
(57)【要約】

【課題】 金属やガラスなどの無機物質と樹脂との接着性を向上させる有機ケイ素化合物の提供。

* 【解決手段】 下記一般式(1)で表される新規有機
ケイ素化合物。
【化1】

(ただし、R¹、R²、R³は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R⁴、R⁵はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R⁷は

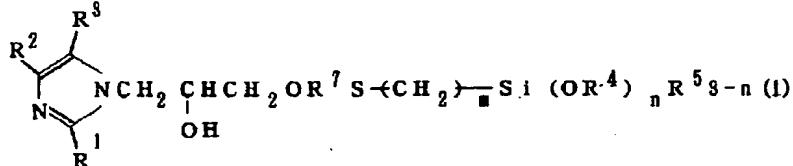
【化2】



基であり、mは2～10である。nは1～10、nは1～3の整数である。ただし、R¹、R³は結合してベンゼン環になんでも良く、この場合はベンズイミダゾール基となる。)

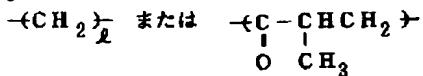
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される新規有機ケイ素化合物。

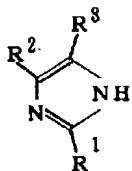


(ただし、R¹、R²、R³は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R⁴、R⁵はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R⁷は

【化1】



基であり、1は2～10である。mは1～10、nは1～



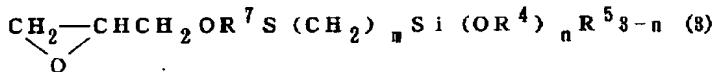
* イ素化合物。

【化1】

※～3の整数である。ただし、R²、R³は結合してベンゼン環になつても良く、この場合はベンズイミダゾール基となる。)

【請求項2】 下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(3)で表されるエポキシシランを40～150°Cで反応させることを特徴とする請求項1記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【化3】



(ただし、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁷、m、nは一般式(1)と同義)

【請求項3】 請求項1に記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする表面処理剤。

【請求項4】 請求項1の記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする樹脂添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅、鉄鋼およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性の改善を行うための表面処理剤、またはエポキシ樹脂等の樹脂の機械的強度の改善を行うための樹脂添加剤およびそれらに有用な有機ケイ素化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器用のボードは銅箔と紙-フェノール樹脂含浸基材やガラス-エポキシ樹脂含浸基材等を加熱、加圧して銅張積層板を作成した後、エッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより作られる。

【0003】 これらの過程では、銅箔と基材との接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、さまざまな性能が要

求される。これらの要求を満たすために、銅箔は黄銅層形成処理（特公昭51-35711号公報、同54-6701号公報）やクロメート処理、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とからなる亜鉛-クロム基混合物被覆処理（特公昭58-7077号公報）、シランカップリング剤処理等が検討されている。また樹脂は、樹脂や硬化剤の種類およびその配合量を変えたり、添加剤等によって上記要求特性を満足させている。また、ガラス繊維はシランカップリング剤等の表面処理等が検討されている。しかしながら、最近、プリント回路が緻密化しているので、使用される電子機器用のボードに要求される特性はますます厳しくなっている。

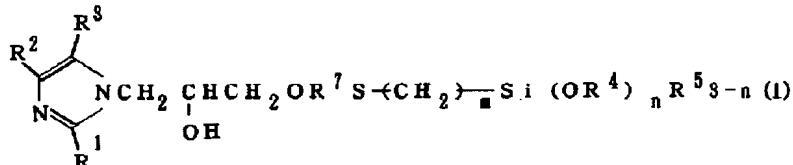
【0004】 これに伴うエッチング精度の向上に対応するため銅箔のプリブレグと接着される粗化面（M面）にはさらに低い表面粗さ（ロープロファイル）も求められている。しかし、M面の表面粗さは一方ではプリブレグとの接着にあたって、アンカー効果をもたらしているので、M面に対するこのロープロファイルの要求と接着力の向上とは二律背反の関係にあり、ロープロファイルによるアンカー効果の低減分は別の手段による接着力の向上で補償することが必要である。

【0005】 また、発電所などの高電圧・高容量の機器や半導体の封止等に使われている電気絶縁用注型材料は

エポキシ樹脂のマトリックス中にシリカやアルミナ等の無機物質を充填した複合材料である。これらの材料にはさまざまな電気的・機械的特性が要求されており、それらの特性を満足させるためには、無機物質と樹脂の接着性を向上させる必要がある。この対策としてシランカップリング剤を樹脂中に添加したり、無機物質をシランカップリング剤で表面処理することが提案されているが、さらなる樹脂／無機物質界面の改善が要求されている。

【0006】

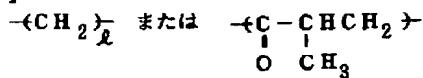
【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした要請に対応できる。すなわち銅、鉄鋼およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性を向上させることができる新規な有機ケイ素化合物、そ＊



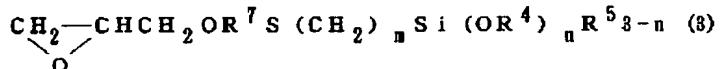
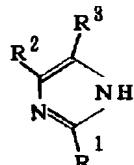
【0010】(ただし、R¹、R²、R³は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R⁴、R⁵はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R'は

【0011】

【化5】



【0012】基であり、1は2～10である。mは1～＊30



【0014】(ただし、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R'、m、nは一般式(1)と同義)

(3)前記(1)記載の一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を有効成分とする表面処理剤、(4)前記(1)記載の一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を有効成分とする樹脂添加剤、にある。

【0015】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】上記一般式(1)におけるR¹、R²、R³は水素、アルキル基、ビニル基又はベンジル基であれば

*の製造方法、並びにそれを用いた表面処理剤または樹脂添加剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を進めた結果、前記一般式(1)に示す新規有機ケイ素化合物を金属または無機物質に表面処理した場合、樹脂との接着性を向上させることができ、また、エポキシ樹脂等の樹脂に添加しても硬化反応が促進され、かつ機械的強度が改善されることを見出した。

【0008】本発明はかかる知見に基づきなされたものであり、その要旨は、(1)下記一般式(1)で表される新規有機ケイ素化合物、

【0009】

【化4】

※10、nは1～3の整数である。ただし、R²、R³は結合してベンゼン環になつても良く、この場合はベンズイミダゾール基となる。)

(2)下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(3)で表されるエポキシシランを40～150℃で反応させることを特徴とする前記(1)記載の有機ケイ素化合物の製造方法、

【0013】

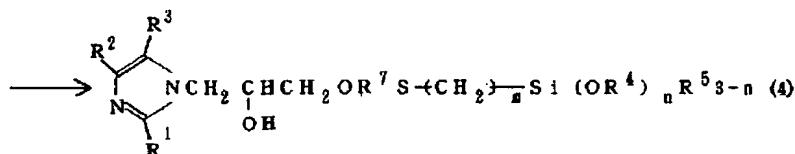
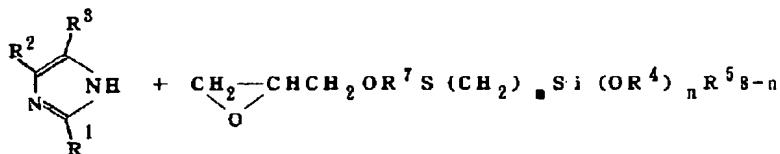
【化6】

本発明の効果を十分に發揮する。ただし、これらの置換基は使用する用途によって適したものを選定する必要がある。すなわち、フィラーや金属等に水溶液で表面処理したい場合は、水素または炭素数の少ないアルキル基が溶解性の点で好ましい。また、樹脂に添加する場合は、その樹脂と相溶性が高い置換基を選定する必要がある。

【0017】上記一般式(1)におけるR¹、R²はアルコキシアルキル基またはアルキル基であり、それらのアルキル基の炭素数は1～5が好ましく、特に合成の容

易性はシランの加水分解、縮合のし易さの点からメチル基またはエチル基が好適である。また、nは1~3であるが、金属、無機物質や樹脂との反応性や架橋性の高い方が接着特性が向上するため、nは2または3が好適である。また、mは1~10、1は2~10である。

【0018】本発明の上記新規有機ケイ素化合物(1) *

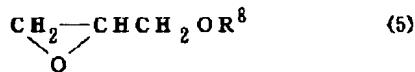


【0020】(ただし、上記反応式(4)において、各記号は前記と同義)

また、上記反応式(4)における反応物質エポキシランは、下記一般式(5)のエポキシ化合物と一般式(6)のメルカブトシランをラジカル開始剤の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0021】

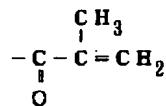
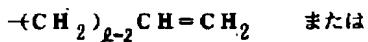
【化8】



【0022】(ただし、R⁴、R⁵、m、nは前記と同義。R⁸は

【0023】

【化9】



【0024】であり、1は2~10である。)

上記反応式(4)のイミダゾール化合物とエポキシランの反応モル比は、イミダゾール化合物1モルに対して、0.1~10モルのエポキシランを反応させることにより製造することができるが、エポキシランを過剰に添加するとエポキシラン同士の重合反応も副反応として起こるため、イミダゾール化合物1モルに対してエ

*は、下記反応式(4)で表される反応により合成される。すなわち、40~150°Cに加熱したイミダゾール化合物の中にエポキシランを滴下することにより製造することができる。

【0019】

【化7】

20 ポキシランを1モル以下添加するのが好ましい。

【0025】新規有機ケイ素化合物を合成するための反応時間は、数分~数時間程度で十分である。この反応は特に溶媒を必要としないが、トルエン、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶剤を反応溶媒として用いてもよい。なおこの反応は、水分を嫌うので水分が混入しないように、乾燥した窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

【0026】また、上記の反応においては副反応として、OH基とSi OR'基が分子内または分子間で反応し、環状化合物またはオリゴマーを生成する反応もおこる。これらの副反応生成物は、本発明に係る新規有機ケイ素化合物と同様に蒸留、カラムクロマトグラフィー等の既知の手段によって単離されるが、表面処理剤や樹脂の添加剤として用いる場合には、これらの化合物は必ずしも単離する必要がなく、反応混合物のまま用いてもよい。

【0027】上記、新規有機ケイ素化合物を金属または無機物質の表面処理剤として用いる場合、その金属または無機物質にはとくに制限がない。たとえば、金属では、銅、鉄、アルミニウム、亜鉛等またはそれらの合金、無機物質ではガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、タルク等である。表面処理剤は、そのまま塗布してもよいが、水、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001~20重量%になるように希釈して噴霧するか、この液に金属または無機物質を浸漬させる方法で塗布することが簡便で好ましい。

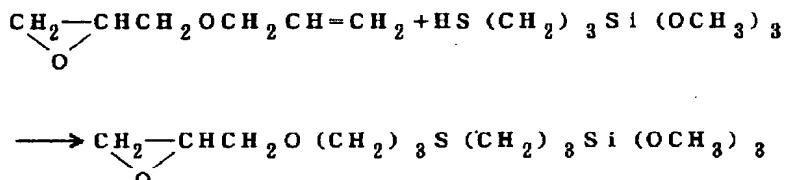
40 【0028】なおこの新規有機ケイ素化合物は単独で用

50

いてもよいが、他のシランまたはチタネートカップリング剤、防錆剤と混合して用いてもよい。

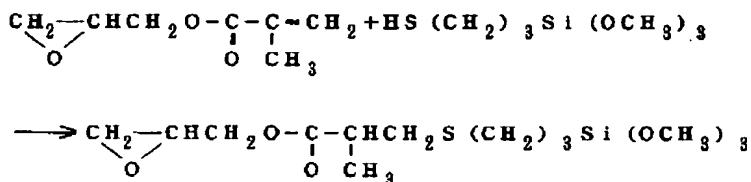
【0029】上記、本発明の新規有機ケイ素化合物を樹脂添加剤として用いる場合、その樹脂には特に制限がなく、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、特にエポキシ樹脂に添加すると硬化剤または硬化促進剤として効果的に作用し、本発明の効果を十分に発揮することができる。本発明の新規有機ケイ素化合物は樹脂中にそのまま添加してもアルコール系、芳香族系、脂肪族系有機溶剤等に溶解して添加してもよい。添加量は樹脂10~100倍。

(アリルグリシジルエーテルと3-メルカブトプロピルトリメトキシシランの反応)



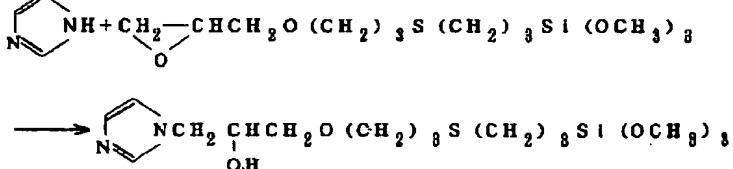
【0032】アリルグリシジルエーテル2.2g(0.2mol)と3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン3.9.3g(0.2mol)とAIBN1.0gを混合し、60°C、2時間加熱した後、減圧蒸留によりエポキシシラン1を得た(収量：54.5g(収率：88%)、沸点：130~134°C/0.1mmHg)。得られた化合物はFT-IR、NMRにより同定※

(メタクリル酸グリシジルと3-メルカブトプロピルトリメトキシシランの反応)



【0035】メタクリル酸グリシジル2.4g(0.2mol)と3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン3.9.3g(0.2mol)とAIBN1.0gを混合し、60°C、2時間加熱した後、減圧蒸留によりエポキシシラン2を得た(収量：9.5g(収率：14%)、沸点：147~154°C/0.1mmHg)。得られた化合物はFT-IR、NMRにより同定した。本★

(エポキシシラン1と1H-イミダゾールの反応)



* 0に対して0.001~5.0添加すれば本発明の効果を十分発揮できる。なお本発明の新規有機ケイ素化合物は、硬化剤、シランカップリング剤、可塑剤等の添加剤等と併用してもよい。

【0030】

【発明の実施の形態】

合成例1

エポキシシラン1の合成

【0031】

【化10】

20※した。本化合物の¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IRスペクトルを図1~3に示す。

【0033】合成例2

エポキシシラン2の合成

【0034】

【化11】

★化合物の¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IRスペクトルを図4~6に示す。

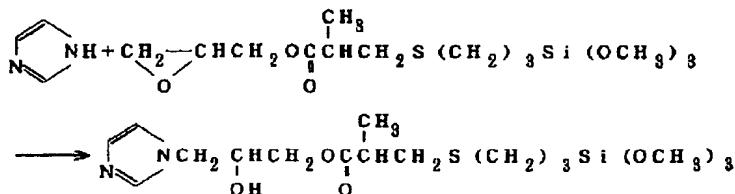
【0036】実施例1

新規有機ケイ素化合物1の合成

40 【0037】

【化12】

【0038】1H-イミダゾール68. 1g (1mol) を95°Cに加熱し、アルゴン雰囲気で攪拌しながら合成例1で合成したエポキシシラン1 310. 5g (1mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに95°Cで1時間反応させ、上記式で表されるイミダゾール基含有新規有機ケイ素化合物1を合成した。得られた化合物は、FT-IRよりOH基を確認し、¹H-NMR (エポキシシラン2と1H-イミダゾールの反応)



【0041】1H-イミダゾール68. 1g (1mol) を95°Cに加熱し、アルゴン雰囲気で攪拌しながら合成例2で合成したエポキシシラン2 338. 6g (1mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに95°Cで1時間反応させ、上記式で表されるイミダゾール基含有新規有機ケイ素化合物2を合成した。得られた化合物は、FT-IRよりOH基を確認し、¹H-NMRと¹³C-NMRにより同定した。その結果を図10～12に示す。

【0042】実施例3

表面処理剤としての適用

アルミ合金板 (JIS H4000に規定するA202 4P、日本テストパネル製、厚さ1.6mm、25×100mm) を上記新規有機ケイ素化合物1の0.4%メタノール溶液に浸漬した後、ドライヤーで乾燥することにより表面処理した。この表面処理したアルミ合金板2枚をエポキシ樹脂組成物 [エピコート828 (エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ製) : 100部、ジシアミド (関東化学(株)製) : 5部、2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成製) : 1部] により100°Cで1時間+150°Cで1時間の硬化条件で接着し、JIS K6850に準じて引張り剪断接着試験を行った。また比較として未処理のアルミ合金板、0.4%3-グリシドキシプロビルトリメトキシシランのメタノール溶液で処理したアルミ合金板についても同様に評価した。その結果を表1に併せて示した。

【0043】

【表1】

表1 引張り剪断接着試験結果

処理剤	接着強度(kN/cm ²)
化合物1	1.13
3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン	0.79
未処理	0.75

* IRと¹³C-NMRにより同定した。その結果を図7～9に示す。

【0039】実施例2

新規有機ケイ素化合物2の合成

【0040】

【化13】

【0044】樹脂への添加剤としての適用

未処理のアルミ合金板2枚をエポキシ樹脂組成物 [エピコート828 : 100部、ジシアミド (関東化学製) : 5部、上記新規有機ケイ素化合物2 : 1部] により100°Cで1時間+150°Cで1時間の硬化条件で接着し、JIS K6850に準じて引張り剪断接着試験を行った。その結果を表2に示す。また比較としてエポキシ樹脂組成物中の上記新規有機ケイ素化合物1部に代えて、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部を用いて同様に評価した。その結果を表2に併せて示した。

【0045】

【表2】

表2 引張り剪断接着試験結果

添 加 剤	接着強度(kN/cm ²)
化 合 物 2	1.11
2-エチル-4-メチルイミダゾール(比摺)	0.75

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の組成物は表面処理剤、樹脂添加剤として金属と樹脂との接着性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】合成例1で得られたエポキシシラン1の¹H-NMR。

【図2】同上、¹³C-NMR。

【図3】同上、FT-IR。

【図4】合成例2で得られたエポキシシラン2の¹H-NMR。

【図5】同上、¹³C-NMR。

【図6】同上、FT-IR。

【図7】実施例1で得られた本発明に係る新規有機ケイ素化合物1の¹H-NMR。

50 【図8】同上、¹³C-NMR。

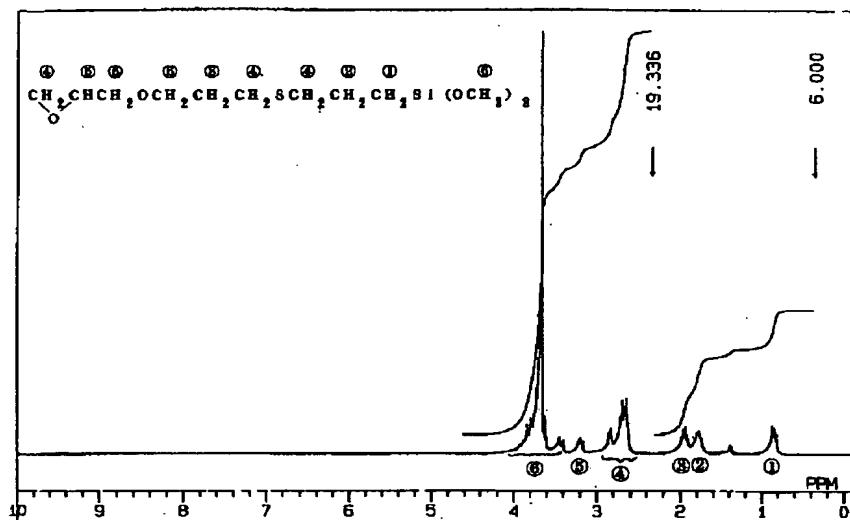
11

12

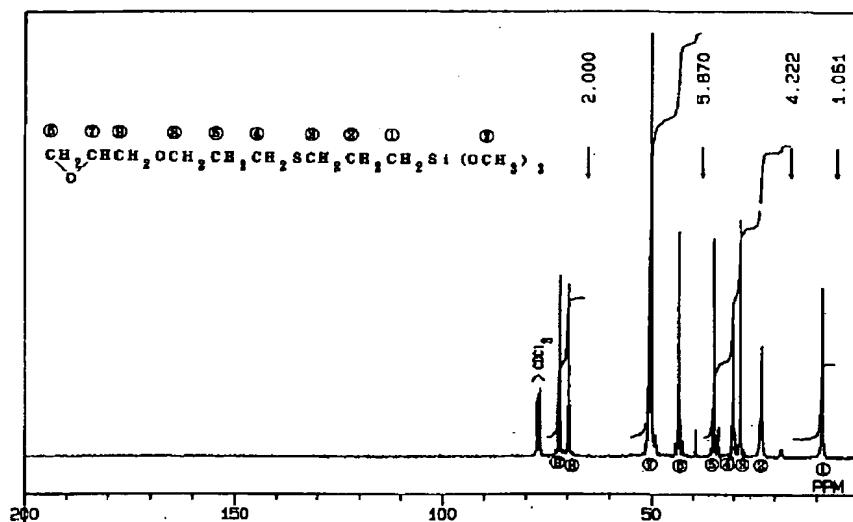
【図9】同上、FT-IR。

* 【図11】同上、 ^{13}C -NMR。【図10】実施例2で得られた本発明に係る新規有機ケ
イ素化合物2の ^1H -NMR。
* 【図12】同上、FT-IR。

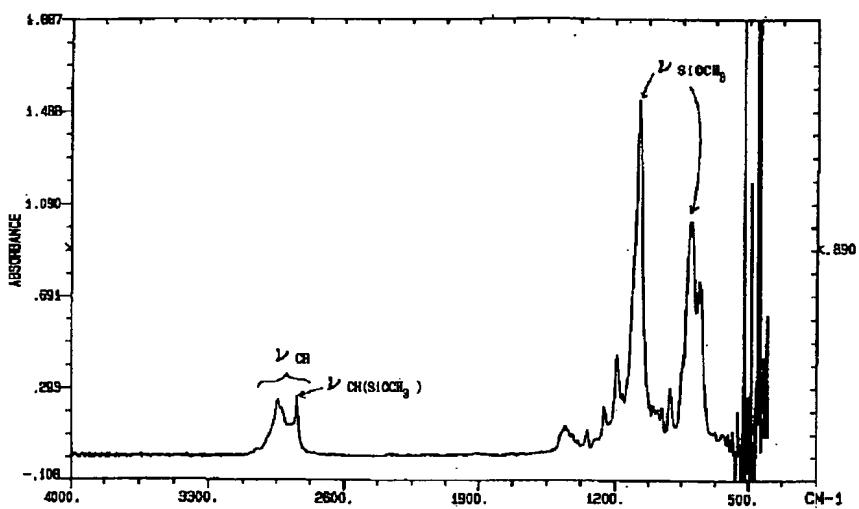
【図1】



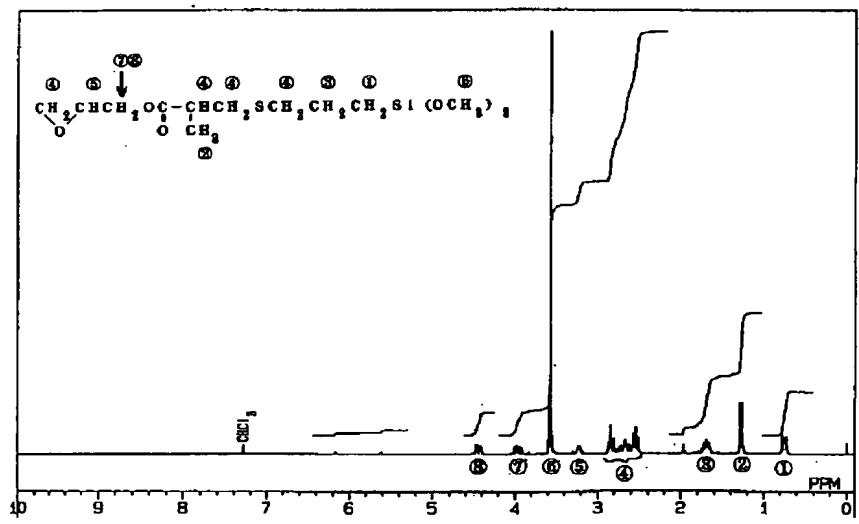
【図2】



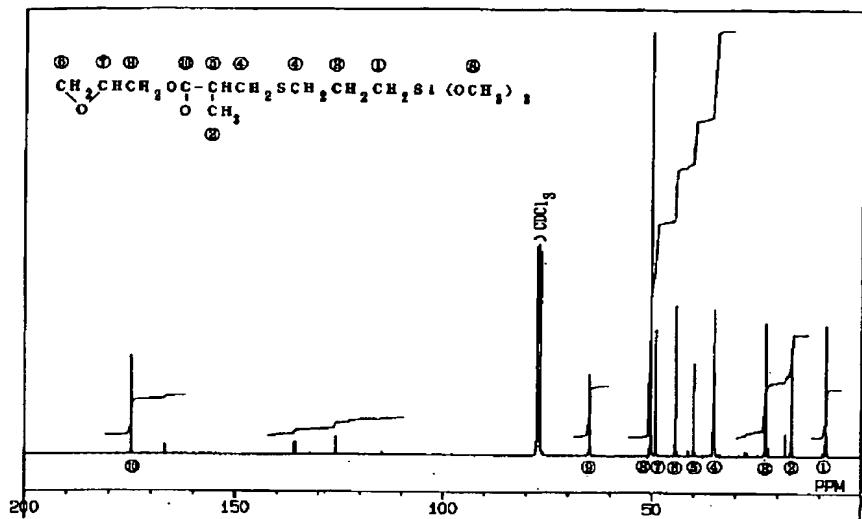
【図3】



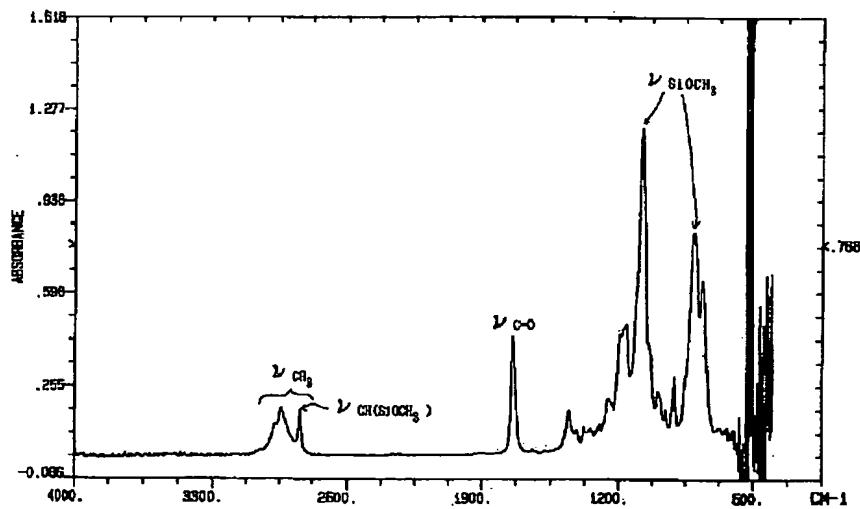
【図4】



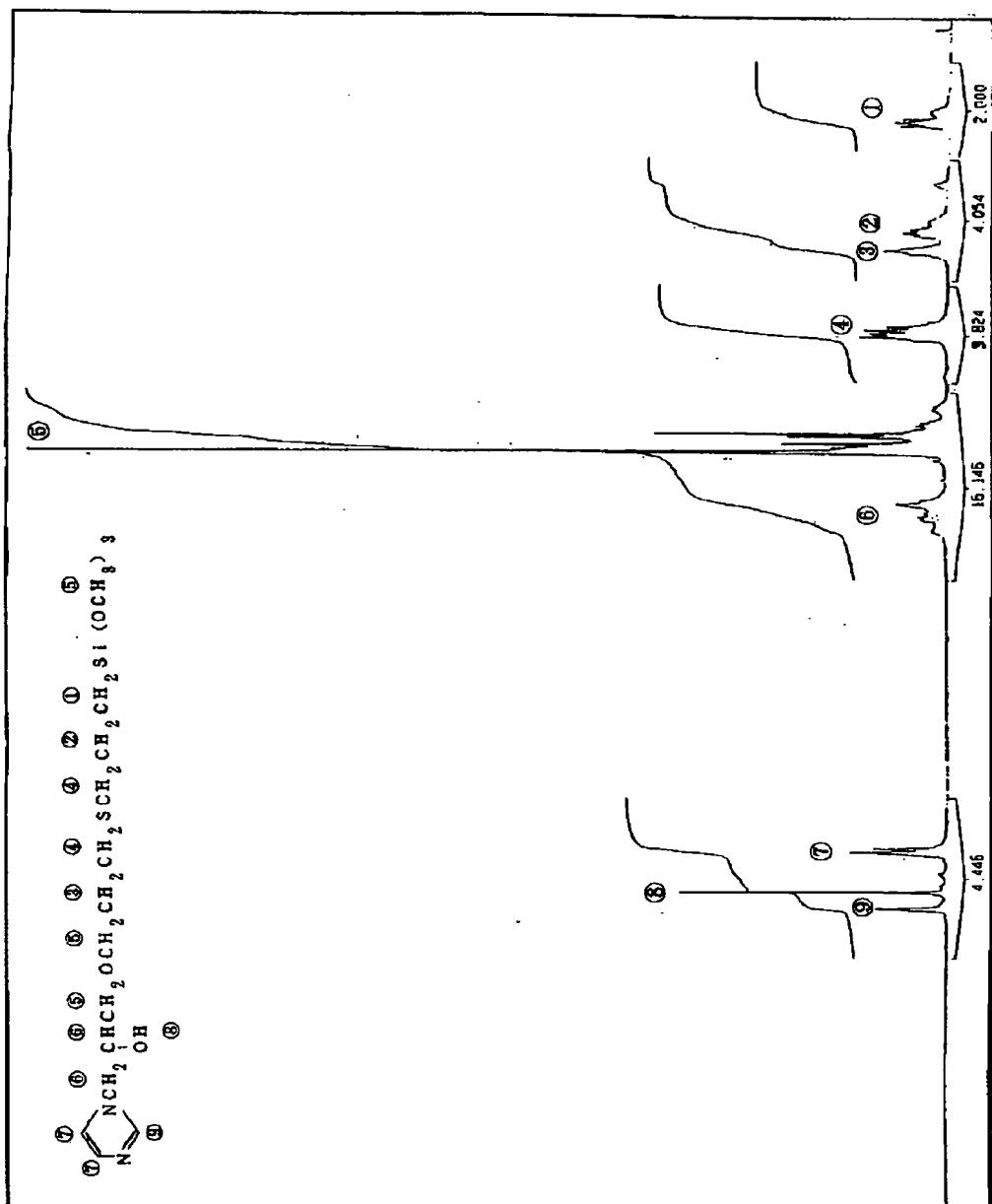
(図5)



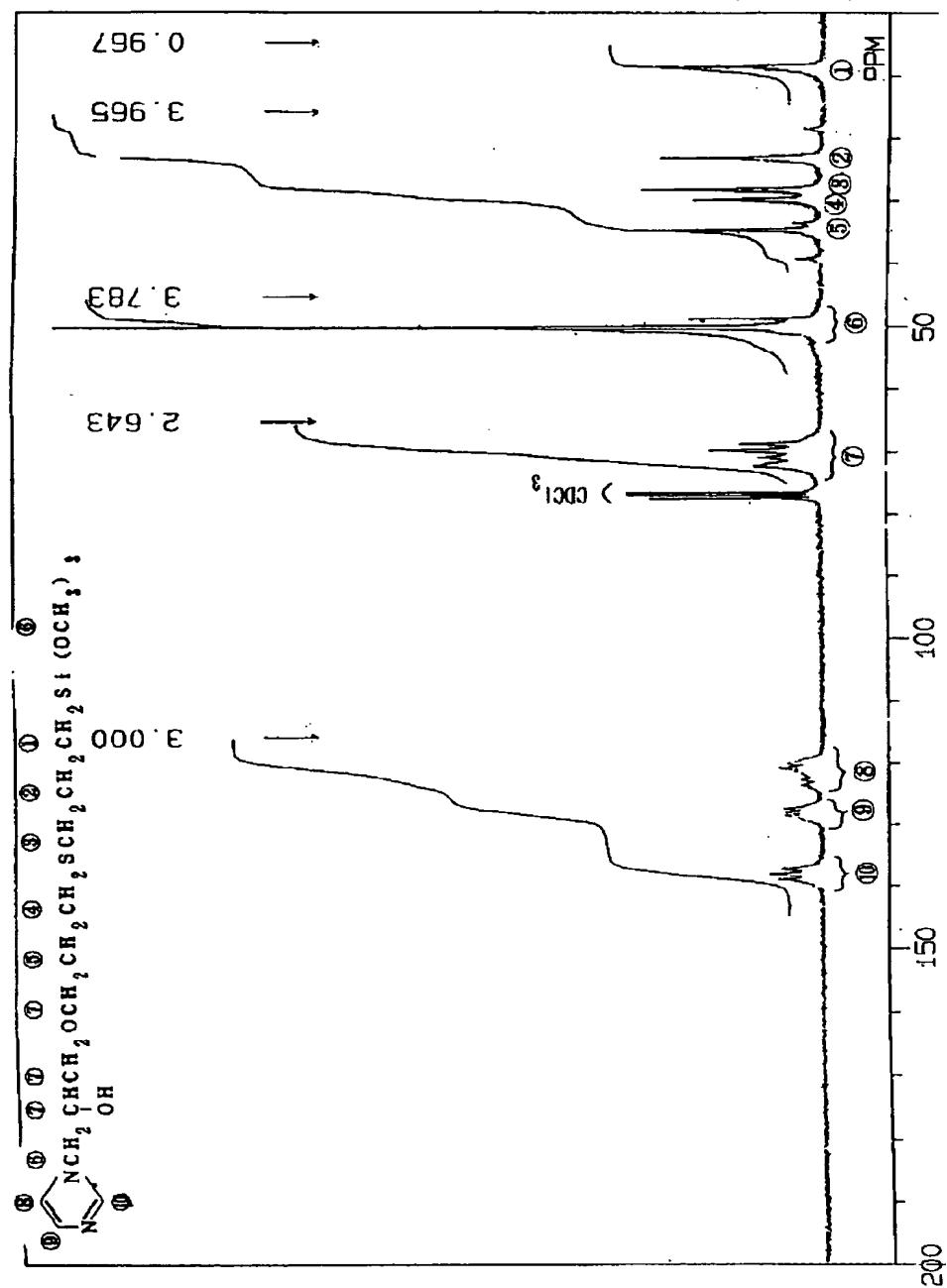
〔図6〕



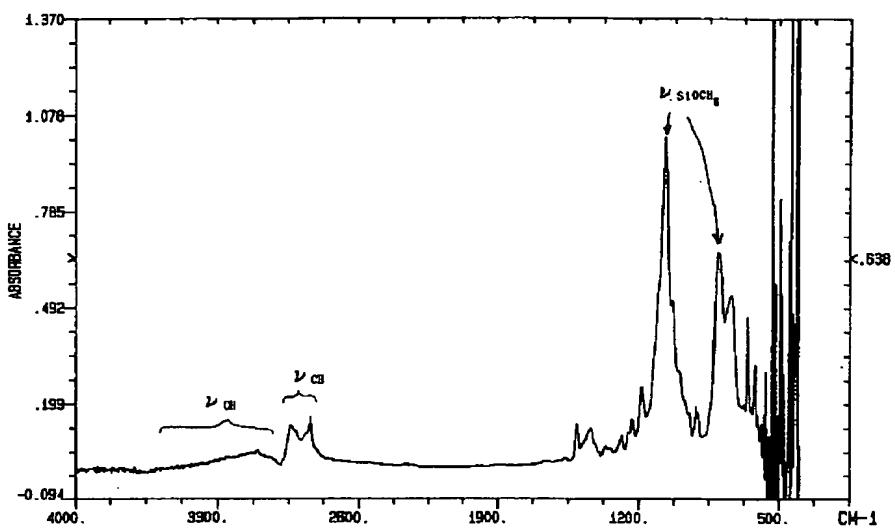
【図7】



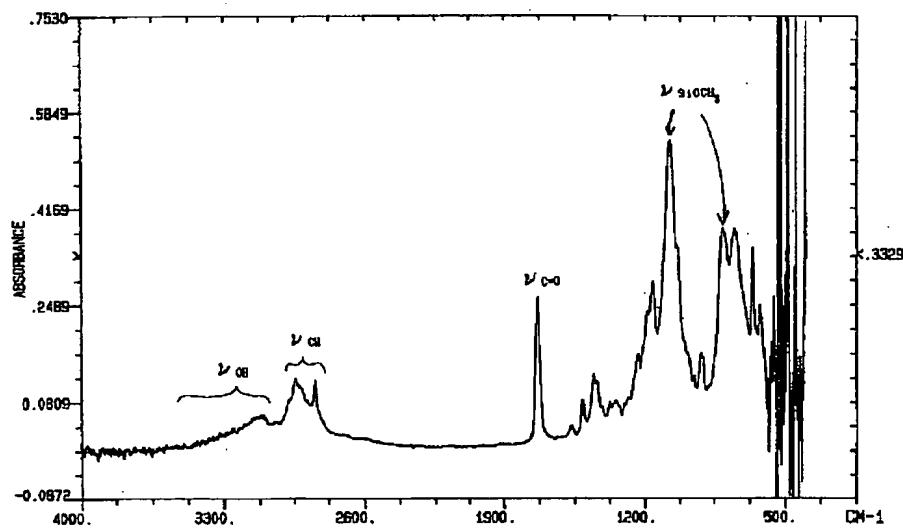
【図8】



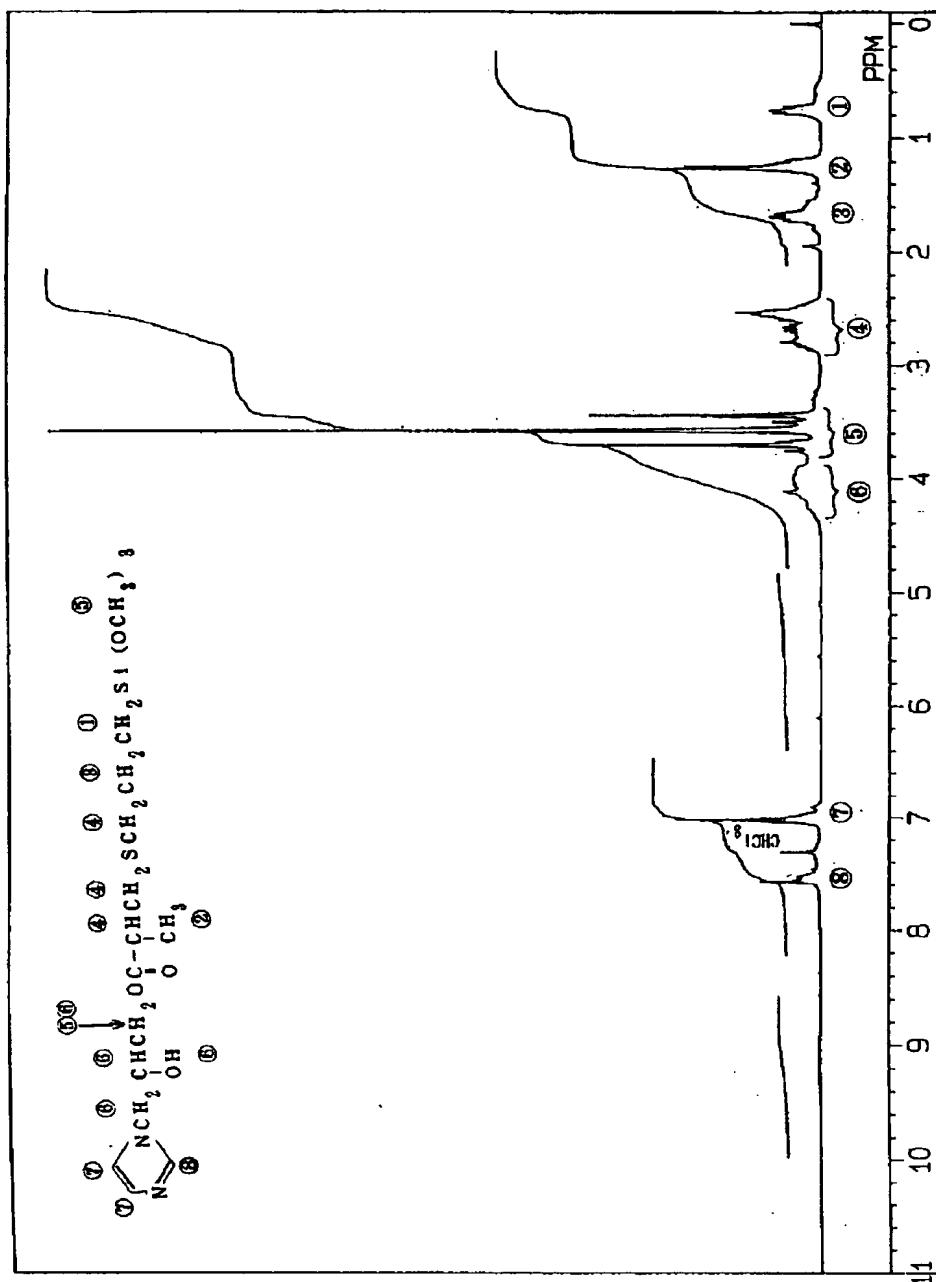
【図9】



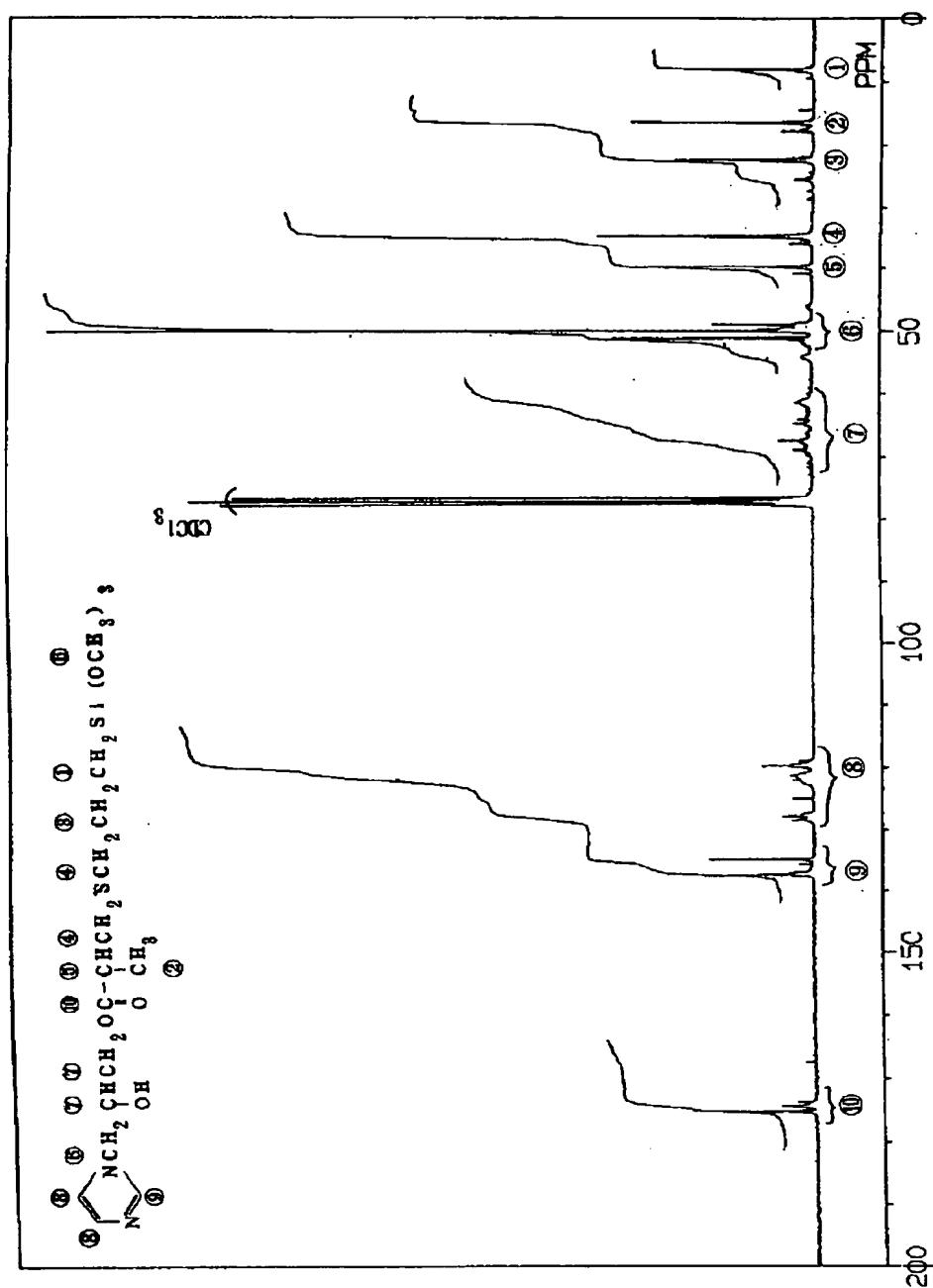
【図12】



【図10】



【図11】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.